

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВЛЕННЫХ ШЛАКОВ НА ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Рассмотрены структурные особенности расплавленных шлаков в связи с разной долей ионной и ковалентной связи с кислородом для различных катионов. Анализируется степень полимеризации силикатного расплава в зависимости от связи анионов кислорода с сеткообразующими катионами. Рассмотрены различные показатели, которые используются для оценки степени полимеризации шлаковых расплавов. Показана связь вязкости шлаковых расплавов с этими показателями..

В большинстве предложенных термодинамических моделях расплавленных шлаков [2-7,9] реальная их структура не учитывается. Вместе с тем, хорошо известно влияние образования крупных кремнекислородных анионных комплексов на такие важные свойства расплавленных шлаков как вязкость и электропроводность [1,12 и др.].

Взаимодействие частиц расплавленного шлака характеризуется ионной и ковалентными связями. По соотношению энергии этих видов связи атомные катионы шлака можно разделить на две группы:

1. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} и др.

Связь их с атомами кислорода имеет преимущественно ионный характер. Значительная часть валентных электронов этих катионов находится у атомов кислорода.

2. Si^{4+} , P^{5+} , Al^{3+} , B^{3+} , V^{5+} и др.

Для этих катионов доля энергии ковалентной связи с атомами кислорода значительно больше, чем у катионов первой группы. Число эффективных зарядов у этих катионов меньше их валентности.

Различное поведение катионов обеих групп проявляется в различном их влиянии на структурно-чувствительные физические свойства расплавленных шлаков: вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение и другие. Так, повышение содержания SiO_2 увеличивает вязкость η и снижает электропроводность κ . То же относится и к числам переноса, которые у катионов первой группы больше, чем у катионов второй группы.

Различие характера и энергии связи с кислородом у катионов первой и второй группы таково, что позволяет выделить отдельные жестко скрепленные группы атомов, представляющих собой по существу комплексные анионы. Поскольку ковалентная связь (в противоположность чисто ионной) направленная, а ее энергия сильно меняется с расстоянием, это делает связи сеткообразующих катионов с кислородом $\text{K}(2) - \text{O}$ достаточно жесткими. Известным экспериментальным подтверждением большой жесткости и прочности связи $\text{Si} - \text{O}$ по сравнению со связями $\text{K}(1) - \text{O}$ может служить тот факт, что коэффициент диффузии Si , Zr , V , Nb в расплавах $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ примерно на порядок величины меньше, чем у Fe , Ni , Cr , Mn и других катионов первой группы [1].

Комплексные анионы обладают различной устойчивостью, зависящей от природы окружающих их катионов первой группы. Характерным для комплексных кремний-кислородных анионов является процесс их полимеризации, когда анионов кислорода не хватает для формирования простейших тетраэдров SiO_4^{4-} . Образующиеся сложные кремний-кислородные анионы имеют различную форму и сложность состава [1,3,12 и др.].

¹ ПГТУ, д-р техн. наук, проф.

² ПГТУ, канд. техн. наук, проф.

³ ПГТУ, д-р техн. наук, доц.

⁴ ПГТУ, аспирант

Анионы кислорода, в зависимости от их связи с сеткообразующими катионами, подразделяются на три вида:

1. Мостиковый анион кислорода O^0 , который располагается между двумя катионами кремния (связь $Si - O - Si$).
2. Концевой анион кислорода O^- , который находится между катионом кремния и катионом первой группы (связь $Si - O - Me(I)$).
3. Свободный анион кислорода O^{2-} , находящийся между двумя катионами первой группы (связь $Me(I) - O - Me(I)$).

Структура силикатных расплавов зависит в основном от: степени полимеризации силикатного расплава, т.е. от соотношения O^0 , O^- и O^{2-} , положения определенных катионов (напр. Al^{3+}) в силикатной сетке, а также от природы сетко-разрушающих катионов (напр. Ca^{2+} , Mg^{2+}), присутствующих в шлаке.

В работах [8,10,11] отмечены главные особенности, влияющие на структуру расплавленных силикатов:

1. Силикатные шлаки состоят из трехмерных, связанных между собой кремний-кислородных комплексов различной сложности, в которых кремний соединен силами связи с атомами кислорода (O^0). Постепенное добавление катионов (напр. Na^+ , Ca^{2+}) приводит к прогрессирующему разрыву этих кислородных связей с образованием немостикового кислорода O^- и возможным образованием свободных ионов кислорода O^{2-} .
2. Расплав содержит различные трехмерные образования - анионные единицы - $Si_2O_5^{2-}$, $Si_2O_6^{4-}$, $Si_2O_7^{6-}$ и SiO_4^{4-} , которые сосуществуют в расплаве. Эти анионные единицы могут существовать в форме цепочек, листиков или колец. Введение более сильных сеткоразрушающих катионов, например Ca^{2+} , не влияет на природу сложных анионов, но влияет на относительное количество их видов, т.е. образуется более высокая концентрация более деполимеризованных кремне-кислородных комплексов.
3. Для определенной мольной доли (x) оксида (например x_{CaO}), природа катиона влияет на соотношение различных единиц кремне-кислородных комплексов, но не на общую степень полимеризации. Катионы с меньшим ионным радиусом (r) и большей валентностью (z), например, Mg^{2+} , способствуют образованию более деполимеризованных анионных единиц (например SiO_4^{4-}). По тенденции к образованию более крайних анионных единиц, все катионы можно расположить в порядке возрастания параметра (z/r^2) в следующей последовательности $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Pb^{2+} > Ba^{2+} > Li^+ > Na^+ > K^+$.
4. Другие катионы, такие как Al^{3+} , Fe^{3+} , B^{3+} , Ti^{4+} и P^{5+} , могут образовывать тетраэдры (например AlO_4^{5-}), которые обычно включаются в трехмерные силикатные единицы и увеличивают общую полимеризованность расплава. Однако, ионы AlO_3^{5-} имеют заряд, отличный от тетраэдров SiO_4^{4-} . Поэтому необходимо присоединение катиона, чтобы обеспечить баланс электрических зарядов, например $(NaAlO_4)^+$, и т.о. катионы Na^+ должны располагаться близко к атомам Al.
5. Имеются определенные доказательства упорядочения в расплавах, содержащих двухвалентные ионы (например Ca^{2+}), поскольку они должны удовлетворять двум связям O^- или двум AlO_4^{5-} тетраэдрам. Эта задача особенно трудна для маленьких катионов, например Mg^{2+} , и следовательно необходимо упорядочение расплава.
6. Ферритные ионы, Fe^{3+} могут адаптироваться как в четырехкоординатные (IV), так и в шестикординатные (VI) образования, т.е. действовать как сеткообразующие, так и сеткоразрушающие соответственно в зависимости от их содержания в расплаве. В большинстве сталеплавильных шлаков Fe^{3+} действует как сеткоразрушитель (VI).
7. В алумосиликатах Al вероятно предпочтительно образует полимеризованные единицы с большим углом Al-O-Al.

Для оценки степени полимеризации шлаковых расплавов предложены различные показатели. Одним из таких показателей является отношение числа немостиковых атомов кислорода в шлаке к числу атомов кислорода в тетрагонально-ориентированных комплексах [11]:

$$K_{нм} = Y_{нм} / X_{тетр} ,$$

$$Y_{\text{им}} = \sum \{ 2 [x_{\text{CaO}} + x_{\text{MgO}} + x_{\text{FeO}} + x_{\text{MnO}} + x_{\text{Na}_2\text{O}} + x_{\text{K}_2\text{O}}] + 6x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 2x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \} ,$$

$$X_{\text{тетр}} = \sum (x_{\text{SiO}_2} + 2x_{\text{Al}_2\text{O}_3}) ;$$

x_i - мольная доля компонента i .

Второй важный обобщенный показатель структуры расплавленного шлака - его оптическая основность [11, 13, 14], которая характеризует соотношение концентраций атомов кислорода в тетраэдрах (O^0) и других атомов кислорода (концевых O^- и свободных анионов кислорода O^{2-}):

$$\Lambda = \sum (x_i n_i \Lambda_i) / \sum x_i n_i ,$$

где x_i - мольная доля оксидов;

n_i - число атомов кислорода в оксиде;

Λ_i - оптическая основность индивидуальных оксидов.

Значения Λ_i определяются характером катионов, входящих в состав оксидов, и зависят главным образом от величины отношения заряда катиона к квадрату его ионного радиуса (рис.1)

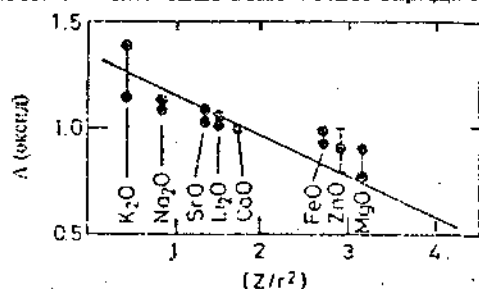


Рис.1 - Оптическая основность оксида Λ_i как функция параметра (z/r^2) .

Обычно принимаемые значения оптической основности для различных оксидов [11] приведены ниже

K_2O	Na_2O	BaO	Li_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	B_2O_3	P_2O_5	FeO	Fe_2O_3	MnO	CaF_2
1,4	1,15	1,15	1,0	1,0	0,78	0,60	0,48	0,42	0,40	1,0	0,75	1,0	0,43

Наличие в шлаках фторидов, в частности CaF_2 , приводит к появлению в расплавленном шлаке анионов фтора F^- . Вследствие близости ионных радиусов кислорода (0,132 нм) и фтора (0,133 нм) возможно их взаимное замещение в шлаковом расплаве. Поэтому при введении CaF_2 в силикатные расплавы происходит замещение мостиковых ионов кислорода в кремнекислородных комплексах ионами фтора, а катионы Ca^{2+} локализуются в цепи смежных тетраэдров SiO_4^{4-} [15]. Это сопровождается разрывом связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и существенным уменьшением размера кремнекислородных анионов. Поэтому оптическую основность CaF_2 принимают более высокой и рекомендуют для использования в расчетах значение $\Lambda_{\text{CaF}_2} = 0,75 \dots 0,79$ [16, 17].

В работе [11] отмечается, что принятый метод расчета Λ не учитывает того факта, что для компенсации большого заряда аниона AlO_4^{5-} в алюмосиликатах требуется некоторое количество катионов с наибольшими величинами Λ_i (K_2O , CaO , MgO). Поэтому при наличии Al_2O_3 в шлаковом расплаве нужно использовать скорректированное значение оптической основности $\Lambda_{\text{корр}}$.

Для оценки степени полимеризации силикатных и алюмосиликатных расплавов используют также показатель называемый "коэффициент структуры анионов" или "коэффициент полимеризации":

$$K_{\text{Ca}} = (\sum n_{\text{O}} + n_{\text{F}}) / (n_{\text{Si}} + 0,75n_{\text{Al}})$$

Для оценки корреляции между вязкостью расплавленных шлаков и характеристиками их структуры, использовали данные работы [11] и [18] (рис.2 и 3).

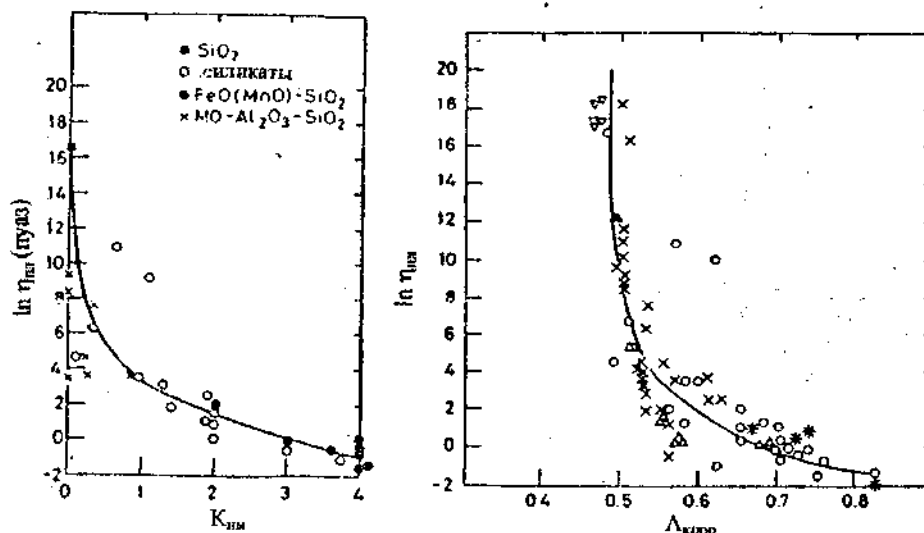


Рис.2 - Влияние характеристик структуры на вязкость при температуре ликвидуса: о, • - силикаты, х - алюмо-силикаты, * - алюминаты кальция, Δ - $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ∇ - $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ [11].

Как следует из рис.2, имеется достаточно четкая связь вязкости шлаковых расплавов со структурными характеристиками $K_{\text{нм}}$ и $\Lambda_{\text{корр}}$. С увеличением оптической основности шлаковых расплавов различного состава отмечается значительное снижение их вязкости.

На рис.3 приведена зависимость вязкости расплавов системы $\text{SiO}_2\text{-CaO-CaF}_2\text{-Na}_2\text{O}$ при температуре 1300°C от показателя «коэффициент структуры анионов» $K_{\text{са}}$.

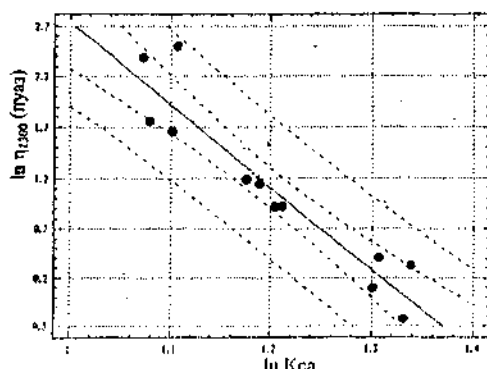


Рис.3 - Зависимость вязкости η_{1300} расплавов системы $\text{SiO}_2\text{-CaO-CaF}_2\text{-Na}_2\text{O}$ от $K_{\text{са}}$

Точки на рис.3 хорошо обобщаются прямой для зависимости общего вида:

$$\ln \eta_{1300} = a \ln K_{\text{са}} + b$$

Аналогичная зависимость была получена нами ранее [19].

Выводы

1. Степень полимеризации шлакового расплава является главным фактором, влияющим на большинство его физических свойств.
2. Для количественной оценки степени полимеризации шлакового расплава могут быть использованы такие характеристики как оптическая основность шлака, доля немостикового кислорода, а также «коэффициент структуры анионов».

Перечень ссылок

1. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов, Ч.2 - М.: Металлургия, 1966. - 702 с.
2. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1988 - 288 с.

- э. *Кожеуров В.А.* Термодинамика металлургических шлаков. Свердловск: Металлургиздат, 1955.-163 с.
5. *Григорян В.А., Белянчиков Л.К., Стомахин А.Я.* Теоретические основы электросталеплавиельных процессов. М.: Металлургия, 1987 - 272 с.
7. Физико-химические расчеты электросталеплавиельных процессов / *В.А.Григорян, А.Я.Стомахин, А.Г.Пономаренко и др.* - М.: Металлургия, 1989. -288 с.
8. *Mysen B.O.* Structure and Properties of Silicate Melts. Elsevier. Amsterdam, 1988.
- "9. *Jiang G., Xu K., Wei Sh.* Some Advances on the Theoretical Reesearch of Slag // ISIJ International 1993.-V.33.-№ 1.P.20-25.
10. *Mysen B.O.* Relationship between silicate melts structure and petrologic processes // Earth-Science Reviews. - 1990. - V.29. - P.281-365.
11. *Mills K. C* The Influence of Structure on the Physico-chemical Properties of Slags // ISIJ International. - 1993. - V 33. - № 1. - P.148-155.
12. *Bockris J. O'M., Mackenzie J.D., Kitchener LA.* Viscous Flow in Silica and Binary Liquid Silicates // Trans. Faraday Sos. - 1955. - V.51. P. 1734-1778.
13. *Соммервиль И.Д.* Измерение, прогноз и применение емкостей металлургических шлаков // Инжекционная металлургия '86: Труды конференции. - М.:Металлургия, 1990. - С.107-120.
14. Use of Optical Basicity Concept for Determination Phosphorus and Sulphur Slag-metal Partitions / *R. W.Young, J.A.Duffy, C.J.Hasal, Z.Xu II* Ironmaking & Steelmaking..- 1992.- v.19.- №3. - P.201 -219.
15. Вязкости шлаковых расплавов, применяемых для непрерывной разливки стали / *В.С.Есаулов, Г.Ф.Коновалов, С.И.Попель, В.И.Соколов II* Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. - 1976. - № 6. - С.45-49.
16. *Магидсон И.А.* Расчет оптической основности CaF_2 в шлаках // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. - 1990.- № 5. - С.4-5.
17. Серопоглотительная способность шлаков, содержащих CaF_2 /*Е.А. Чичкарев,Т.П.Пославская, О.Е.Полозюк, А.И.Троцан II* Теория и практика металлургии. - 1999. - № 4(18). - С.44-46.
18. *Sikara B.* Lepkosc zuzli syntetycznych ukladu $\text{SiO}_2\text{-CaO-CaF}_2\text{-Na}_2\text{O}$. - Hutnik, 1977. - R.44. - № 1. - S.10-15.
19. *Романюша В.А., Казачков Е.А.* Математические модели вязкости расплавленных шлакообразующих смесей для непрерывной разливки стали // Вестник Приазов. гос.техн..ун-та: Сб.науч. тр.- Мариуполь, 1999.- Вып.8. - С.65-69.

Казачков Евгений Александрович. Д-р техн. наук, профессор. Заслуженный деятель науки Украины, зав.кафедрой «Теория металлургических процессов» Приазовского государственного технического университета. Окончил в 1949 году Московский институт стали и сплавов. Основные направления научных исследований - физико-химические и теплофизические основы новых перспективных процессов выплавки, внепечной обработки и непрерывной разливки стали.

Остроушко Анатолий Викторович. Канд. техн. наук, профессор кафедры теории металлургических процессов ПГТУ, окончил Мариупольский металлургический институт в 1965 г. Основные направления научных исследований -совершенствование процессов выплавки и разливки стали, изучение закономерностей рафинирования, раскисления и легирования стали.

Макуров Сергей Леонидович. Д-р техн. наук, доцент кафедры "Теория металлургических процессов", окончил Мариупольский металлургический институт в 1971 году. Основные направления научных исследований - физико-химические свойства металлургических расплавов, совершенствование процессов разливки и кристаллизации стали.

Романюта Виктория Александровна. Аспирант кафедры «Теория металлургических процессов», окончила ПГТУ в 1993 году. Основное направление научно-исследовательской работы - совершенствование физико-химических характеристик шлакообразующих смесей для непрерывной разливки стали.

Статья поступила 26.04.2001